

(19) **RU** (11) **2 039 125** (13) **C1**
(51) Int.Cl.⁶ **C 23 C 4/08, B 22 F 1/02**

5 The RUSSIAN AGENCY FOR PATENTS AND TRADE MARKS

(12) SPECIFICATION FOR A PATENT OF THE RUSSIAN
FEDERATION

10

(21), (22) Application: 5009968/02, 15.08.1991

(46) Publication date: 09.07.1995

15 (56) References: Standard operating procedure TTT 5-30-
14-14-82. Yu.S.Borisov.
Gas-thermal coatings from powder materials.
Handbook. Kiev. Naukova dumka. 1987, p. 417-420.

20 (71) Applicant:
Valitova V.M.,
Afonichev D.D.,
Khairatdinov E.F.

25 (72) Inventor(s): Valitova V.M.,
Afonichev D.D., Khairatdinov E.F.

(73) Patentee:
30 Institute of Problems of Superplasticity of Metals
of the Russian Academy of Sciences

(54) COMPOSITE POWDER FOR PLASMA SPRAYING OF COATINGS

The invention relates to powder metallurgy, in particular to materials for plasma spraying of protective and wear-resistant coatings.

5 The problem of strengthening the surface of various components is of great importance, because by applying wear-resistant, heat-resistant and other protective coatings it is possible to obtain constructional materials with high service properties, which greatly increases product service life. Composite powders are
10 most often used as the material for application on a surface by plasma spraying.

A composite powder is known that comprises particles of aluminium, chromium, and molybdenum, coated with a layer of nickel. The thickness of the nickel coating is
15 5-10 μm . The results of investigations of plasma coatings obtained from said powder show that coating porosity at thickness of 0.2 mm reaches 10% and the adherence of a coating with thickness of 0.2 mm to a substrate of steel St3 is 25-29 MPa.

20 The nearest technical solution is a composite powder for plasma spraying having the following composition: nickel 10-12 wt.%, remainder titanium, particle size 45-100 μm .

The adherence of a coating obtained in plasma spraying
25 of Ti-Ni powder to steel is 30-35 MPa at a thickness of 0.4 mm. The hardness of the coating is of the order of 40 units HRC, and the microhardness of the Ni_3Ti phase is of the order of 6900 MPa. A coating based on Ti-Ni powder is mainly used as a wear-resistant coating.

30 The composite powder has the drawback that the coating obtained by plasma spraying has porosity of 2-10% and possesses a complex phase constitution. Titanium-nickel alloys, titanium dioxide (TiO_2) and complex oxides (NiTiO_3) are present in the coating. A coating from Ti-
35 Ni powder is mainly used as a wear-resistant coating, in service in conditions of wear without impact loads.

Moreover, the coating has low thermal stability, and on heating above 350°C it oxidizes rapidly.

The purpose of the invention is improvement of the quality of composite powders, to increase the wear
5 resistance, microhardness and thermal stability of the coating.

To achieve this purpose, a composite powder for plasma spraying of coatings is proposed that has the following proportions of components, wt.%: nickel 20-70;
10 aluminium 5-20; remainder titanium.

The powder, with particle size 45-120 μm , comprises titanium clad first with nickel by chemical nickel plating, and then with aluminium by thermal decomposition of an organo-aluminium compound.

15 The coating obtained in plasma spraying of Ti-Ni-Al composite powder has adherence to a steel substrate of 55-60 MPa at coating thickness of 0.4 mm, whereas coating porosity does not exceed 2-3%. Structural and phase analysis of the coating revealed the presence of
20 the intermetallic phase Ni_3TiAl . The microhardness of the coating is 30 000-35 000 MPa. The coating was tested for abrasion in a "shoe-disk" system at a pressure of 10 MPa and sliding speed of 8 m/s. The rate of wear is $(10-13) \cdot 10^{-5} \text{ g/mm}^2 \text{ h}$. The rate of wear of
25 the coating after heating to 1000°C and holding for 4 h is $(15-16) \cdot 10^{-5} \text{ g/mm}^2 \text{ h}$. The coating was tested in production conditions on mandrels for hot winding of springs in conditions with heating of the mandrels to a temperature of 800-850°C. Mandrel wear is 0.035 mm/h.

30 The essential characterizing features of the composite powder are the percentage contents of the components and the order of the layers of the cladding metals.

Powder for gas-thermal spraying of coatings based on nickel-clad aluminium: Al-Ni, is known. The coating
35 obtained by spraying Al-Ni powder has an inhomogeneous

phase constitution and, in addition to intermetallic compounds and solid solutions, also contains aluminium oxide Al_2O_3 , which enters the coating from the initial aluminium powders. The coatings that can be obtained
5 from Ni-Al clad powders have low microhardness, in the range 4000-9000 MPa. The multiphase nature of the coating often leads to breakdown through delamination, which limits the service conditions and the range of working temperatures.

10 There is a known method of applying an aluminium coating on a bundle of thread-like crystals to obtain an intermediate for the manufacture of a known composite material and spraying a layer of aluminium on the surface of a blank to improve the conditions of
15 friction between the surfaces of the blank and the tool. However, it could not be assumed, on the basis of the available data, that the combination of Ti-Ni-Al cladding layers and their content would make it possible to obtain a coating with high service
20 properties.

The known combination of Ti-Ni layers according to the prior art provides a coating with a microhardness of the order of 7000 MPa, and the combination Al-Ni gives
9000 MPa, respectively, whereas the microhardness of
25 the Ti-Ni-Al composite powder in this patent application is 35 000 MPa.

This is connected with the high reactivity of pyrolytic aluminium and the order of the cladding layers. Carrying out aluminizing of Ti-Ni powder in an inert
30 atmosphere precludes the presence of an Al_2O_3 oxide layer on the Ti-Ni-Al interface. Moreover, the AOS solution passes through the pores of the nickel coating and reduces the oxide films on the nickel and the titanium. The absence of oxide films on the metals and
35 the high reactivity of aluminium ensure vigorous interaction of the metals below the melting point of aluminium. According to the results from DTA,

interaction begins at a temperature $< 600^{\circ}\text{C}$, and the heat evolved from reaction between the aluminium with nickel promotes inclusion of titanium in the interaction, with formation of the intermetallic compound Ni_3TiAl in plasma spraying.

Example 1. Chemical nickel plating of titanium powder is carried out by the known technology. 50 g of titanium powder is put in a reactor with an alkaline solution (pH 8-9) containing nickel sulphate 75 g NiSO_4 , 83 g sodium citrate and 83 g ammonium chloride. At a temperature of $78-88^{\circ}\text{C}$, 75 g of the reducing agent sodium hypophosphite NaH_2PO_2 is added in portions to the reaction mixture, while stirring. At the end of the process, the plated powder is separated, washed with water and dried. 64 g of Ti-Ni powder with nickel content of 29 wt.% is obtained.

Aluminizing of Ti-Ni nickel-clad titanium particles is carried out by decomposition of diisobutyl aluminium hydride $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ (DIBAH). 50 g of Ti-Ni particles previously degreased in a solvent mixture (acetone+ethanol) and dried at $T=80^{\circ}\text{C}$ is put in a pear-shaped flask in the atmosphere. 46 ml of 75% solution of DIBAH in toluene is added, the emitter of a UZDN-2T ultrasonic generator is placed in the flask and is switched on at a frequency of 22 kHz. The reaction mixture is stirred for 1 h at a temperature of $250-280^{\circ}\text{C}$ in the ultrasonic field. At the end of pyrolysis, which is determined from the end of evolution of gas in a bubbler at reactor outlet, the powder is cooled in an argon stream and is held in a vacuum of 0.3 mmHg for complete removal of the pyrolysis products. 56.8 g of titanium powder, clad with nickel and then with aluminium, containing 25 wt.% Ni, 12 wt.% Al, remainder Ti, is obtained.

The powder obtained, of composition wt.%: Ni 25; Al 12; Ti remainder, with particle size $45-120\text{ }\mu\text{m}$, was used as a composite powder for applying a coating on a steel

surface in the following conditions: arc voltage 40-60 V; current 300-350 A; power 30 kW; plasma-forming gas Ar + 10% N₂; gas consumption 2-3 m³/h; spraying distance 100-150 mm. A coating with thickness of 0.4 mm was
5 obtained, with the following properties: density 98%; microhardness 32 000 MPa; wear resistance $12 \cdot 10^{-5}$ g/mm² h; thermal stability (wear after heating to 1000°C) $15 \cdot 10^{-5}$ g/mm² h.

Powders with different percentage content of the
10 components were obtained as in Example 1; the data are shown in the table.

It can be seen from these data that the powder gives a coating with microhardness 5 times greater than for a coating made from powder according to the prior art.
15 The coating possesses high density, high adherence to the substrate, a single-phase phase constitution, and uniform distribution of hardness through the coating cross-section.

Patent claim

COMPOSITE POWDER FOR PLASMA SPRAYING OF COATINGS,
containing titanium particles clad with a layer of
nickel, with particle size of the composite powder 45-
5 120 μm , characterized in that the titanium particles
additionally contain a layer of aluminium located
directly on the layer of nickel, with the following
proportions of components in the composite powder,
wt. %:

10 Aluminium 5-20
Nickel 20-70
Titanium: remainder

Example	Powder composition, wt. %			Characteristics of the coating			Indices for attainment of the objective		
	Ti	Ni	Al	density %	thickness, mm	adherence, MPa	microhardness, MPa	wear resistance, g/mm ² h	thermal stability (wear after heating to 1000°C for 4 h, g/mm ² h)
1	45	50	5	97	0.4	56	31000	$12 \cdot 10^{-5}$	$16 \cdot 10^{-5}$
2	40	40	20	98	0.4	60	35000	$10 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$
3	65	20	15	98	0.4	58	33000	$11 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$
4	20	70	10	97	0.4	57	32000	$11 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$
5	38	60	2	93	0.4	40	28000	$16 \cdot 10^{-5}$	$29 \cdot 10^{-5}$
6	35	30	35	91	0.4	30	23000	$18 \cdot 10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-5}$
7	75	10	15	92	0.4	32	22000	$20 \cdot 10^{-5}$	$28 \cdot 10^{-5}$
8	13	80	7	93	0.4	30	23000	$16 \cdot 10^{-5}$	$20 \cdot 10^{-5}$
9*	50	36	14	91	0.4	25	15000	$18 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$
Prior art	Prior art	Prior art	Prior art	90	0.4	5	6900	$5 \cdot 10^{-4}$	$25 \cdot 10^{-4}$

* Ti-Al-Ni composite powder (titanium clad first with aluminium, then with nickel)



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 039 125** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 23 C 4/08, B 22 F 1/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5009968/02, 15.08.1991

(46) Дата публикации: 09.07.1995

(56) Ссылки: Типовая технологическая инструкция
ТТТ 5-30-14-14-82.Ю.С.Борисов.
Газотермические покрытия из порошковых
материалов. Справочник. Киев. Наукова думка.
1987, с.417-420.

(71) Заявитель:
Валитова В.М.,
Афонищев Д.Д.,
Хайретдинов Э.Ф.

(72) Изобретатель: Валитова В.М.,
Афонищев Д.Д., Хайретдинов Э.Ф.

(73) Патентообладатель:
Институт проблем сверхпластичности металлов
РАН

(54) КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПОРОШОК ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

(57) Реферат:

Сущность изобретения: композиционный порошок для напыления покрытий содержит частицы титана, плакированные слоем никеля и дополнительно плакированные слоем алюминия, при следующем соотношении компонентов в порошке, мас. алюминий 5 20; никель 20 70; титан остальное. При этом частицы порошка имеют размер 45 120 мкм, а

внешний плакирующий слой алюминия получают из металлоорганических соединений алюминия. Покрытие, полученное на основе порошка имеет показатели: микротвердость 30000 35000 МПа; пористость 2 3% износостойкость (10-13)·10⁻⁵ г/мм²ч, износостойкость при нагреве до 1000°C (15-16)·10⁻⁵ г/мм²ч 1 табл.

RU 2 039 125 C1

RU 2 039 125 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 039 125** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 23 C 4/08, B 22 F 1/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5009968/02, 15.08.1991

(46) Date of publication: 09.07.1995

(71) Applicant:
Valitova V.M.,
Afonichev D.D.,
Khajretdinov Eh.F.

(72) Inventor: Valitova V.M.,
Afonichev D.D., Khajretdinov Eh.F.

(73) Proprietor:
Institut problem sverkhplastichnosti metallov RAN

(54) **COMPOSITION POWDER FOR PLASMA SPRAYING COATINGS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy. SUBSTANCE:
composition powder has titanium particles
cladded with nickel layer and additionally
cladded with aluminium layer at the
following ratio of components in powder,
wt.-% aluminium 5-20; nickel 20-70, and
titanium the rest. Powder particles size is
45-120 mcm. External cladding aluminium

layer is prepared from organometallic
aluminium compounds. Coating obtained on the
basis of powder has the following indices:
microhardness is 30000-35000 MPa; porosity
is 2-3% wear resistance is
(10-13).10⁻⁵ g/mm²h; wear resistance at
heating to 1000 C is (15-16).10⁻⁵ g/mm²h.
EFFECT: enhanced quality of composition
powder. 1 tbl

RU 2 039 125 C 1

RU 2 039 125 C 1

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к материалам для плазменного напыления защитных и износостойких покрытий.

Проблема упрочнения поверхности различных деталей имеет большое значение, поскольку нанесение износостойких, жаропрочных и других защитных покрытий позволяет получать конструкционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами, что резко увеличивает срок службы изделий. Наиболее часто в качестве напыляемого на поверхность материала плазменным методом используют композиционные порошки.

Известен композиционный порошок, который включает в себя частицы алюминия, хрома, молибдена, покрытые слоем никеля. Толщина никелевого покрытия составляет 5-10 мкм. Результаты исследований плазменных покрытий, полученных из указанного порошка, показывают, что пористость покрытия толщиной 0,2 мм достигает 10% а прочность сцепления покрытия толщиной 0,2 мм с основой из стали Ст3 составляет 25-29 МПа.

Наиболее близким техническим решением является композиционный порошок для плазменного напыления, который отвечает следующему составу: никель 10-12 мас. остальное титан, размер частиц 45-100 мкм.

Прочность сцепления покрытия, полученного при плазменном напылении порошка Ti-Ni, со сталью составляет 30-35 МПа при толщине 0,4 мм. Твердость покрытия порядка 40 ед. HRC, а микротвердость фазы Ni_3Ti порядка 6900 МПа. Покрытие на основе порошка Ti-Ni используется, в основном, в качестве износостойкого покрытия.

Недостатком композиционного порошка является то, что покрытие, полученное при плазменном напылении, обладает пористостью 2-10% и имеет сложный фазовый состав. В покрытии присутствуют сплавы титан-никель, окись титана (TiO_2) и сложные окислы ($NiTiO_3$). Покрытие из порошка Ti-Ni используется, в основном, в качестве износостойкого покрытия, работающего в условиях износа без ударных нагрузок. Кроме того, покрытие обладает низкой теплостойкостью и при нагреве выше 350°C происходит его интенсивное окисление.

Цель изобретения повышение качества композиционных порошков, обеспечивающее повышение износостойкости, микротвердости и теплостойкости покрытия.

Для достижения указанной цели предложен композиционный порошок для плазменного напыления покрытий, имеющий следующее соотношение компонентов, мас. никель 20-70; алюминий 5-20; титан остальное.

Порошок с размером частиц 45-120 мкм представляет собой титан, плакированный сначала никелем методом химического никелирования, а затем алюминием методом термического разложения алюмоорганического соединения.

Покрытие, получаемое при плазменном напылении композиционного порошка Ti-Ni-Al, имеет прочность сцепления с основой из стали 55-60 МПа при толщине покрытия 0,4 мм, а пористость покрытия не превышает 2-3%. Структурный и фазовый анализ

покрытия выявил наличие интерметаллидной фазы Ni_3TiAl . Микротвердость покрытия составляет 30000-35000 МПа. Испытание покрытия на истирание проведено по системе "колодка-диск" при давлении 10 МПа и скорости скольжения 8 м/с. Интенсивность износа равна $(10-13) \cdot 10^{-5}$ г/мм² ч. Интенсивность износа покрытия после нагрева до 1000°C и выдержке в течение 4 ч составляет $(15-16) \cdot 10^{-5}$ г/мм² ч. Проведено испытание покрытия в производственных условиях на оправках для горячей навивки пружин в условиях нагрева оправок до температуры 800-850°C. Износ оправок составляет 0,035 мм ч.

Существенными отличительными признаками композиционного порошка являются процентное содержание компонентов и порядок расположения слоев лакирующих металлов.

Известен порошок для газотермического напыления покрытий на основе алюминия, плакированного никелем: Al-Ni. Покрытие, получаемое при напылении порошка Al-Ni, имеет неоднородную фазовую структуру и наряду с интерметаллидными соединениями и твердыми растворами содержит также оксид алюминия Al_2O_3 , попадающий в покрытие из исходных порошков алюминия. Покрытия, получаемые из плакированных порошков Ni-Al, имеют низкую микротвердость, лежащую в диапазоне 4000-9000 МПа. Многофазность покрытия часто приводит к разрушению из-за его расслоения, что ограничивает условия и диапазон рабочих температур.

Известен способ нанесения алюминиевого покрытия на пучок нитевидных кристаллов для получения полуфабриката для изготовления известного композиционного материала и напыление на поверхность заготовки слоя алюминия для улучшения условий трения между поверхностями заготовки и инструмента. Однако, на основании имеющихся данных нельзя было предположить, что сочетание лакирующих слоев Ti-Ni-Al и их содержание позволит получить покрытие с высокими эксплуатационными свойствами.

Известное сочетание слоев Ti-Ni по прототипу обеспечивает покрытие с микротвердостью порядка 7000 МПа, а сочетание Al-Ni 9000 МПа, соответственно, в то время как заявляемый композиционный порошок Ti-Ni-Al имеет микротвердость 35000 МПа.

Это связано с высокой реакционной способностью пиролитического алюминия и порядком расположения лакирующих слоев. Проведение алюминирования порошка TiNi в инертной атмосфере исключает наличие окисного слоя Al_2O_3 на границе раздела TiNi-Al. Кроме того, раствор АОС проникает сквозь поры никелевого покрытия и восстанавливает оксидные пленки на никеле и титане. Отсутствие окисных пленок на металлах и высокая реакционная способность алюминия обеспечивает энергичное взаимодействие металлов до температуры плавления алюминия. По данным ДТА взаимодействие начинается при температуре < 600°C, при этом выделяющееся тепло реакции алюминия с никелем способствует включению титана во

взаимодействие с образованием при плазменном напылении интерметаллида Ni_3TiAl .

Пример 1. Химическое никелирование порошка титана проводят по известной методике. 50 г порошка титана помещают в реактор с щелочным раствором (рН 8-9), содержащим никеля сульфат 75 г $NiSO_4$, 83 г натрия лимоннокислого и 83 г хлористого аммония. При температуре 78-88 °С в реакционную смесь при перемешивании порциями добавляют 75 г восстановителя гипофосфит натрия NaH_2PO_2 . По окончании процесса плакированный порошок отделяют, промывают водой и сушат. Получают 64 г порошка Ti-Ni с содержанием никеля 29 мас.

Алюминирование частиц плакированного никелем титана Ti-Ni проводят разложением диизобутилалюминийгидрида $(i-C_4H_9)_2AlH$ (ДИБАГ). В грушевидную колбу в атмосфере помещают 50 г предварительно обезжиренных в смеси растворителей (ацетон+спирт) и высушенных при $T=80^\circ C$ частиц Ti-Ni. Приливают 46 мл 75% -ного раствора ДИБАГ в толуоле, в колбу помещают излучатель ультразвукового генератора УЗДН-2Т и включают на частоту 22 кГц. Реакционную смесь при перемешивании в УЗ-поле выдерживают 1 ч при температуре 250-280 °С. По окончании пиролиза, которое фиксируют по окончании выделения газа в барботере на выходе из реактора, порошок охлаждают в токе аргона и выдерживают в вакууме 0,3 мм рт.ст. для полного удаления продуктов пиролиза. Получают 56,8 г порошка титана, плакированного никелем и затем алюминием, с содержанием, мас. Ni 25; Al 12; Ti остальное.

Полученный порошок состава, мас. Ni 25; Al 12; Ti остальное, с размером частиц

45-120 мкм, использовали в качестве композиционного порошка для нанесения покрытия на стальную поверхность при следующих режимах: напряжение дуги 40-60 В; сила тока 300-350 А; мощность 30 кВт; плазмообразующий газ $Ar + 10\% N_2$; расход газа 2-3 м³/ч; дистанция напыления 100-150 мм. Было получено покрытие толщиной 0,4 мм со следующими свойствами: плотность 98% микротвердость 32000 МПа; износостойкость $12 \cdot 10^{-5}$ г/мм² ч; теплостойкость (износ после нагрева до 1000 °С) $15 \cdot 10^{-5}$ г/мм² ч.

Аналогично примеру 1 были получены порошки с иным процентным содержанием компонентов, данные сведены в таблицу.

На основании проведенных данных видно, что порошок позволяет получить покрытие с микротвердостью в 5 раз большей, чем у покрытия, изготовленного из порошка по прототипу. Покрытие обладает высокой плотностью, высокой прочностью сцепления с основой, однофазным фазовым составом, равномерным распределением твердости по сечению покрытия.

Формула изобретения:

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПОРОШОК ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, содержащий частицы титана, плакированные слоем никеля, с размером частиц композиционного порошка 45-120 мкм, отличающийся тем, что частицы титана дополнительно содержат слой алюминия, расположенный непосредственно на слое никеля, при следующем соотношении компонентов в композиционном порошке, мас.

Алюминий 5 20
Никель 20 70
Титан Остальное

Пример	Состав порошка, масс. %			Характеристика покрытия			Показатели достижения цели		
	Ti	Ni	Al	плотность, %	толщина, мм	прочность сцепления, МПа	микротвердость, МПа	износостойкость, г/мм ² ч	теплостойкость (износ после нагрева до 1000°С в теч. 4 ч г/мм ² ч)
1	45	50	5	97	0.4	56	31000	12·10 ⁻⁵	16·10 ⁻⁵
2	40	40	20	98	0.4	60	35000	10·10 ⁻⁵	15·10 ⁻⁵
3	65	20	15	98	0.4	58	33000	11·10 ⁻⁵	15·10 ⁻⁵
4	20	70	10	97	0.4	57	32000	11·10 ⁻⁵	15·10 ⁻⁵
5	38	60	2	93	0.4	40	28000	16·10 ⁻⁵	29·10 ⁻⁵
6	35	30	35	91	0.4	30	23000	18·10 ⁻⁵	25·10 ⁻⁵
7	75	10	15	92	0.4	32	22000	20·10 ⁻⁵	28·10 ⁻⁵
8	13	80	7	93	0.4	30	23000	16·10 ⁻⁵	20·10 ⁻⁵
9*	50	36	14	91	0.4	25	15000	18·10 ⁻⁴	30·10 ⁻⁴
По прототи-пу	По прототи-пу	По прототи-пу	По прототи-пу	90	0.4	5	6900	5·10 ⁻⁴	25·10 ⁻⁴

* Композиционный порошок Ti-Al-Ni (титан плакирован сначала алюминием, затем никелем).